

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178735

(P2000-178735A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 2 3 C 16/08

C 2 3 C 16/08

4 K 0 3 0

H 0 1 L 21/768

H 0 1 L 21/90

C 5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-375981

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998. 12. 18)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 石塚 穂高

山梨県韮崎市藤井町北下条2381番地 1 東

京エレクトロン山梨株式会社内

(72) 発明者 立花 光博

山梨県韮崎市藤井町北下条2381番地 1 東

京エレクトロン山梨株式会社内

(74) 代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

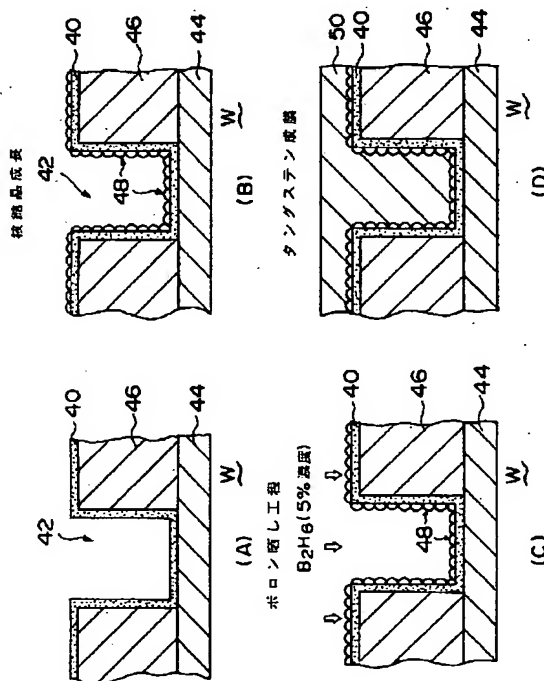
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タングステン膜の成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 比抵抗値を小さくすることができるタングステン膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空処理装置2内において被処理体Wの表面にタングステン膜50を成膜するに際して、前記被処理体の表面に、タングステン元素を含む成膜ガスの存在下においてタングステンの核結晶48を成長させる核結晶成長工程と、この工程の後に、前記被処理体をボロン含有ガスの雰囲気中に短時間曝すボロン曝し工程と、この工程の後に、タングステン元素を含む成膜ガスの存在下において前記核結晶を成長させてタングステン膜を形成するタングステン成膜工程とを備えるように構成する。これにより、タングステン膜の比抵抗値を小さくする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空処理装置内において被処理体の表面にタングステン膜を成膜するに際して、前記被処理体の表面に、タングステン元素を含む成膜ガスの存在下においてタングステンの核結晶を成長させる核結晶成長工程と、この工程の後に、前記被処理体をボロン含有ガスの雰囲気中に短時間曝すボロン曝し工程と、この工程の後に、タングステン元素を含む成膜ガスの存在下において前記核結晶を成長させてタングステン膜を形成するタングステン成膜工程とを備えたことを特徴とするタングステン膜の成膜方法。

【請求項2】 前記ボロン曝し工程において前記ボロン含有ガスとして水素希釈ジボランガスを用い、その流量は全ガス総流量に対して略0.85%以上であることを特徴とする請求項1記載のタングステン膜の成膜方法。

【請求項3】 前記タングステン成膜工程は、前記被処理体の表面に形成されたホールの埋め込みと配線とを同時に行なう工程であることを特徴とする請求項1または2に記載のタングステン膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、比抵抗を改善することが可能なタングステン膜の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体集積回路の製造工程においては、被処理体である半導体ウエハ表面に配線パターンを形成するために或いは配線間等のホールを埋め込むために、または、これらの両者を同時に行なうためにW（タングステン）、WSi（タングステンシリサイド）、Ti（チタン）、TiN（チタンナイトライド）、TiSi（チタンシリサイド）等の金属或いは金属化合物を堆積させて薄膜を形成することが行なわれている。

【0003】この種の金属薄膜の形成方法には、3つの方式、例えばH₂（水素）還元法、SiH₄（シラン）還元法、SiH₂Cl₂（ジクロルシラン）還元法などが知られており、SiH₂Cl₂還元法は配線パターンを形成するために例えば還元ガスとしてジクロルシランを用いて600℃程度の高温下にてWやWSi（タングステンシリサイド）膜を形成する方法であり、SiH₄還元法は、同じく配線パターンを形成するために、例えば還元ガスとしてシランを用いて先程よりも低い350℃程度の低温下にてWやWSi膜を形成する方法である。

【0004】また、H₂還元法は、主として配線間のホールのようなウエハ表面上の穴埋めのために、例えば還元ガスとして水素を用いて400～460℃程度の温度下でW膜を堆積させる方法である。上記の場合、いずれも例えばWF₆（六フッ化タングステン）が使用される。ここで、従来のタングステン膜の成膜方法について

説明すると、まず、タングステン膜の成膜に先立って、半導体ウエハの表面にバリアメタルとして例えばTi/TiN膜を薄く形成しておく。次に、成膜ガスとしてWF₆、SiH₄、H₂、Ar、N₂等を成膜チャンバ内に導入して、上記バリアメタルの表面にタングステンの核結晶を付着し、形成させる。

【0005】次に、成膜チャンバ内を一旦ベース圧まで真空引きして残留ガスを排除した後に、Ar、H₂、N₂ガスをチャンバ内へ供給してプロセス圧まで短時間で昇圧し、そして、更に、WF₆ガスを所定の流量で供給し、WF₆ガスをSiH₄ガスをを用いないでH₂ガスにより水素還元してタングステン膜を成膜し、例えばホールの埋め込みと配線層の形成とを同時に行なう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、半導体集積回路の多層化、更なる高微細化及び高集積化の要請により、これに従って、線幅やホール径も更に微細化することが要求されている。この場合、配線パターン等は微細化されると、その分、抵抗値が上昇するが、従来の設計デザインでは十分な比抵抗値であったものが、微細化により比抵抗値を更に下げる必要が生じている。しかしながら、上記したようなタングステン膜の従来の成膜方法では、比抵抗値が十分に小さくて新しい設計デザインに適合するようなタングステン膜を得るのは困難であった。

【0007】そこで、上記問題点を解決する手法として、タングステンの核結晶の付着形成後のタングステン膜の成膜時に、ボロン含有ガス、例えばジボラン（B₂H₆）をArやN₂ガスと共にチャンバ内に添加導入し、これにより、タングステン結晶粒径を大きくして比抵抗値を下げる試みが行われている。しかしながら、窒素希釈ジボランガスが例えば重合するなどして供給途中の配管系内で固化して配管詰まりなどを生ずるといった問題もあった。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、比抵抗値を小さくすることができるタングステン膜の成膜方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、タングステン膜の成膜方法について鋭意研究した結果、タングステン核結晶の形成後であって、タングステン膜を実際に成膜する直前に、半導体ウエハをボロン含有ガス、例えばジボランによってボロン化表面処理することによって、その後の成膜時に結晶粒径を大きくすることができる、という知見を得ることにより、本発明に至ったものである。請求項1に規定する発明は、真空処理装置内において被処理体の表面にタングステン膜を成膜するに際して、前記被処理体の表面に、タングステン元素を含む成膜ガスの存在下においてタングステンの核結晶を成長させる核結晶成長工程と、この工程の後に、前記被処理体

をボロン含有ガスの雰囲気中に短時間晒すボロン晒し工程と、この工程の後に、タングステン元素を含む成膜ガスの存在下において前記核結晶を成長させてタングステン膜を形成するタングステン成膜工程とを備えるように構成したものである。

【0009】このように、タングステンの核結晶を成長させた後であって、実際にタングステン膜を成膜する直前に、被処理体をボロン含有ガスの雰囲気中に晒すことによって、タングステンの核結晶をボロン表面処理することでその後の膜成長時にタングステン膜の結晶粒（グレイン）が大きくなり、比抵抗値を小さくすることが可能となる。この場合、請求項2に規定するように、前記ボロン含有ガスとして5%水素希釈ジボランガスを用いた場合には、この流量は全ガス総流量に対して略0.85%以上とする。これにより、比抵抗値をかなり小さくすることができる。

【0010】請求項3に規定するように、例えば前記タングステン成膜工程は、前記被処理体の表面に形成されたホールの埋め込みと配線とを同時に行なう工程である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係るタングステン膜の成膜方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明のタングステン膜の成膜方法を実施するための真空処理装置を示す概略構成図である。まず、本発明方法を実施するための真空処理装置について説明する。この真空処理装置2は、例えばアルミニウム等により円筒状に成形された処理容器4を有しており、この処理容器4内には、処理容器底部より起立させた円筒状のリフレクタ6が設けられる。このリフレクタ6の上には、L字状の保持部材8を介してその上面に被処理体として例えば半導体ウエハWを載置するための載置台10が設けられる。この載置台10は、例えば厚さ数mm程度のカーボン素材、AlNなどのアルミ化合物により構成される。

【0012】この載置台10の真下の処理容器底部には、石英等よりなる透過窓12が気密に設けられており、この下方には透過窓12を囲むようにして箱状の加熱室14が設けられる。この加熱室14内には、複数個の加熱ランプ16が反射鏡も兼ねる回転台18に取り付けられており、この回転台18は回転モータ20によって回転される。従って、この加熱ランプ16より放出された熱線は、透過窓12を透過して載置台10の下面を照射して、この上のウエハWを間接的に加熱し得るようになっている。そして、処理容器の底部周辺部には、排気口22が設けられており、この排気口22には、図示しない真空ポンプに接続された排気通路24が接続され、処理容器16内を真空引きできるようになっている。また、処理容器4の側壁には、ウエハを搬出入する際に開閉されるゲートバルブ26が設けられる。

【0013】一方、上記載置台10と対向する処理容器天井部には、処理ガス等を処理容器4内へ導入するシャワーヘッド部28が設けられており、このシャワーヘッド部28の射出面28Aには、多数のガス噴出孔30が設けられる。このシャワーヘッド部28のガス導入口32には、成膜処理等に必要なガスを供給するガス供給系が接続されている。具体的には、ここではタングステンの核結晶の形成やタングステン膜の成膜及び本発明の特徴とするボロン含有ガスによる晒し処理を行なうために、WF₆ ガス、Ar ガス、SiH₄ ガス、H₂ ガス、N₂ ガス、B₂H₆ ガスの各ガス源が接続されている。各ガス源の配管には、流量制御器としてのマスフローコントローラ34及びこれを挟んで2個の開閉弁36、38がそれぞれ設けられており、各ガスの流量制御及び供給の有無の選択を行ない得るようになっている。

【0014】上記ボロン含有ガスとしてジボラン（B₂H₆）を用いているが、ここでは100%濃度のジボランを用いるのではなく、この重合固化を防止するために水素（H₂）ガスで5%まで濃度を希釈した5%濃度の水素希釈ジボランガスを用いている。また、ここで用いた処理容器4の容量は略1200cm³程度であり、また、載置台10の直径は200mm程度に設定されて8インチサイズのウエハを処理できるようになっている。

【0015】次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本発明方法について図2も参照しつつ説明する。まず、処理容器4の側壁に設けたゲートバルブ26を開いて図示しない搬送アームにより処理容器4内にウエハWを搬入し、このウエハWを載置台10上に載置する。このウエハWの表面には、図2（A）に示すように前工程にて例えばTi/TiNよりなる薄いバリアメタル40が形成されている。このバリアメタル40は、コンタクトホールやビアホール等のホール42の内面にも形成されている。また、ホール42の径は、例えば0.5~1.0μm程度であり、このホール42のアスペクト比は1~2程度である。図中、44はドーパドリシリコン膜、46は絶縁膜である。

【0016】次に、各処理ガス源から処理ガスとしてWF₆、Ar、SiH₄、H₂、N₂をシャワーヘッド部28へ所定量ずつ供給して混合し、これを下面のガス噴出孔30から処理容器40内へ略均等に供給する。ここではB₂H₆ガスは供給していない。これと同時に、排気口22から内部雰囲気吸引排気することにより処理容器4内を所定の真空度、例えば4Torr程度の値に設定し、且つ加熱室14内の加熱ランプ16を回転させながら駆動し、熱エネルギーを放射する。

【0017】放射された熱線は、透過窓12を透過した後、載置台10の裏面を照射してこれを加熱する。この載置台10は、前述のように数mm程度と非常に薄いことから迅速に加熱され、従って、この上に載置してあるウエハWを迅速に所定の温度まで加熱することができ

る。この時のプロセス温度は例えば460℃程度である。供給された混合ガスは所定の化学反応を生じ、ここでは、図2(B)に示すように、 WF_6 が還元されてバリヤメタル40の表面にタングステンの核結晶48が付着形成されることになり、核結晶成長工程が行なわれる。この核結晶成長工程は、例えば30秒程度行なって厚さが30nm程度の核結晶層を形成する。

【0018】このようにして核結晶成長工程を終了したならば、次に、ボロン晒し工程へ移行する。まず、反応性ガスの供給を停止して一度ベース圧、例えば 10^{-3} Torr程度まで真空引きし、更に、 B_2H_6 ガスを初めてとする所定のガスを供給して80Torr程度に昇圧しながら図2(C)に示すようにボロン晒し工程を行なう。ここでの供給ガス種は、Arガス、 H_2 ガス及び B_2H_6 ガスであり、各ガス量は、4000sccm、1800sccm及び100sccm(5%濃度)である。ここでは WF_6 ガスと SiH_4 ガスと N_2 ガスの供給はしない。これにより、タングステン核結晶48はボロンに晒されて、 B_2H_6 ガスによりボロン表面が形成される。これにより、後述するように核結晶の粒径を大きくすることが可能となる。このボロン晒し工程は、例えば28秒程度行なう。尚、この時のプロセス温度は460℃程度であり、前工程と同じである。

【0019】このようにして、ボロン晒し工程を終了したならば、次に、実際のタングステン成膜工程へ移行する。まず、 WF_6 ガス、Arガス、 H_2 ガス及び N_2 ガスをそれぞれ80sccm、900sccm、750sccm、100sccm供給し、タングステン膜の実際の成膜を行なう。ここでは SiH_4 ガス及び B_2H_6 ガスの供給は停止する。プロセス圧力及びプロセス温度は、それぞれ前工程と同じであり、80Torr及び460℃である。これにより、図2(D)に示すように、ホール42(図2(A)参照)が埋め込まれると同時に、表面に配線用のタングステン膜50が形成されることになる。この時の処理時間は、例えば98秒程度であり、全体で800nmの膜厚のタングステン膜50を形成する。

【0020】このように、核結晶成長工程と、実際にタングステン膜を成膜するタングステン成膜工程との間に、ボロン晒し工程を組み入れて、タングステン核結晶を例えばジボランに晒してボロン表面を形成することにより、後工程において成長されるタングステン核結晶(グレイン)の粒径を大きくすることができる。このため、形成されたタングステン膜50の結晶構造は、バルク結晶に近いものとなり、比抵抗値を小さくすることができる。

【0021】 B_2H_6 ガスを用いない従来の成膜方法を本発明方法と比較した結果、従来方法によるタングステン膜の比抵抗値(1500Å換算)は $12.2\mu\Omega\text{cm}$ 程度であったが、本発明方法によるタングステン膜の比

抵抗値(1500Å換算)は $8.5\mu\Omega\text{cm}$ 程度であり、比抵抗値を大幅に改善できたことが判明した。

【0022】図3は上記した方法により成膜したタングステン膜によるホール埋め込み部分の断面の電子顕微鏡写真であり、図3(A)に示す従来方法と比較して、図3(B)に示す本発明方法のタングステン核結晶の粒径は明らかに大きくなっていて、バルク結晶に近い状態となっていることが判明する。また、本発明方法の場合には、ホール42の埋め込みに関しては、何ら問題は生ぜず、従来方法と同様に良好な埋め込み状態であった。

【0023】更に、本発明方法では、上記したボロン晒し工程において、水素希釈5%濃度の B_2H_6 ガスを100sccm添加しているが、このガス流量は略50sccm以上、すなわち全ガス総和量に対して略0.85%($=50 \times 100 / (4000 + 1800 + 50)$)以上であることが好ましく、これよりも小さいと、比抵抗値はそれ程小さくはならない。この点について、図4を参照して説明する。図4は上記結果を示すために、 B_2H_6 ガス(5%濃度)の流量と比抵抗値との関係を示すグラフである(1800Å換算)。尚、前述のようにArガス流量と H_2 ガス流量は、それぞれ4000sccmと1800sccmに固定している。

【0024】このグラフから明らかなように B_2H_6 ガス(水素希釈5%濃度)の流量が50sccmより少ない時には、タングステン膜の比抵抗値は $11.3\mu\Omega\text{cm}$ よりも大きくて好ましいが、50sccm以上になると、比抵抗値は $11\mu\Omega\text{cm}$ よりも小さくなり、従って、 B_2H_6 ガス(水素希釈5%濃度)ガスの流量は、50sccm以上(全ガス総流量に対して略0.85%以上)に設定するのが良いことが判明する。

【0025】また、本発明方法では、 B_2H_6 ガスとしてこのガスを水素ガスにより5%濃度まで希釈した希釈ガスを用いているので、従来方法のように B_2H_6 ガスを窒素ガスやアルゴンガスで希釈したガスを用いた場合と異なり、 B_2H_6 ガスがガス源容器内や B_2H_6 ガスの供給配管内で重合することがなく、配管系が重合固形物により目詰まりすることも防止することができる。この点について図5も参照して説明する。図5は希釈ガスとして N_2 ガス(従来方法)を用いた場合と H_2 ガス(本発明方法)を用いた場合のジボラン(B_2H_6)の濃度変化を示すグラフである。このグラフから明らかなように、 N_2 ガス希釈の場合には経過日数が多くなる程、ジボランの濃度が低下しているため、ジボランが重合を起こしているのが判明する。これに対して、本発明方法で用いた H_2 ガス希釈の場合には、経過日数に関係なくジボランの濃度は略一定しており、重合を起こしていなくて良好な状態であることが判明する。これは、 N_2 ガスを希釈ベースガスに用いると、 B_2H_6 にとって分子的に不安定になるからであると考えられる。

【0026】尚、上記実施例におけるガス流量、プロセ

ス温度、プロセス圧力は、単に一例を示したに過ぎず、それらに限定されないのは勿論である。また、本実施例では、水素希釈による5%濃度の B_2H_6 ガスを用いているが、この希釈の濃度が変われば、上述した各供給量の限界値もそれに比例して変わるのは勿論である。更に、用いるボロン含有ガスもジボランに限定されず、テトラボラン、ペンタボラン等の他のボランや BCl_3 等も用いることができるのみならず、ウエハサイズも他のサイズのものを用いることができる。更には、被処理体としては、半導体ウエハのみならず、ガラス基板、LCD基板等も用いることができる。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のタングステン膜の成膜方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。被処理体の表面にタングステン膜を成膜するに際して、核結晶成長工程と実際に成膜を行なうタングステン成膜工程との間に、被処理体をボロン含有ガスに晒すボロン晒し工程を行なうようにしたので、タングステン結晶粒（グレイン）の粒径を大きくしてこの比抵抗値を小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のタングステン膜の成膜方法を実施するための真空処理装置を示す概略構成図である。

【図2】本発明の成膜方法を説明するための工程図である。

【図3】タングステン膜によるホール埋め込み部分の断面の電子顕微鏡写真である。

【図4】 B_2H_6 ガス（5%濃度）の流量と比抵抗値との関係を示すグラフである。

【図5】希釈ガスとして N_2 ガス（従来方法）を用いた場合と H_2 ガス（本発明方法）を用いた場合のジボラン（ B_2H_6 ）の濃度変化を示すグラフである。

【符号の説明】

2 真空処理装置

4 処理容器

10 載置台

12 透過窓

16 加熱ランプ

28 シャワーヘッド部

40 バリヤメタル

42 ホール

44 ドープドポリシリコン膜

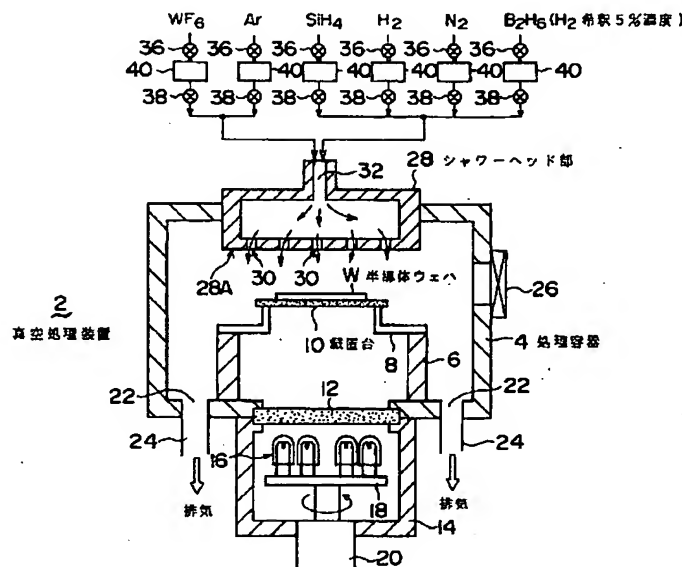
46 絶縁膜

48 タングステンの核結晶

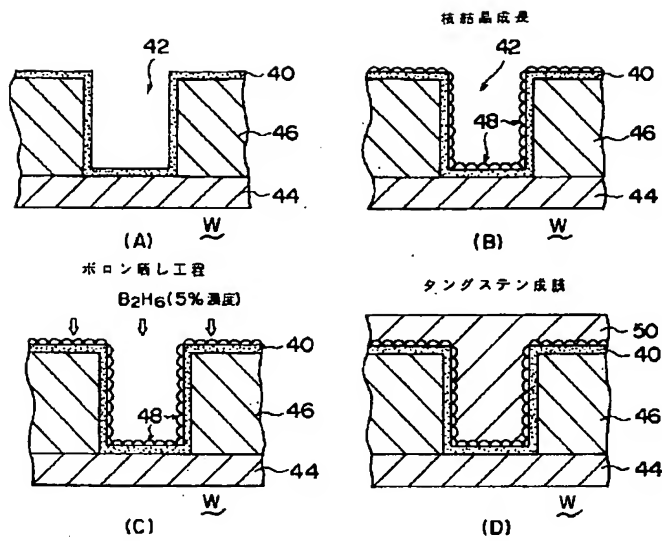
50 タングステン膜

W 半導体ウエハ（被処理体）

【図1】

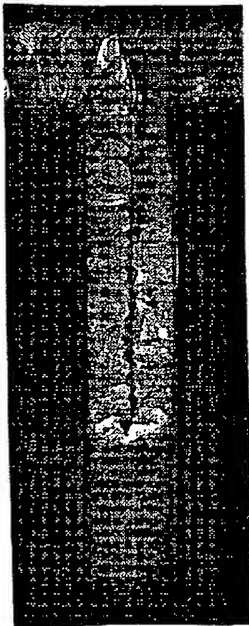


【図2】



【図3】

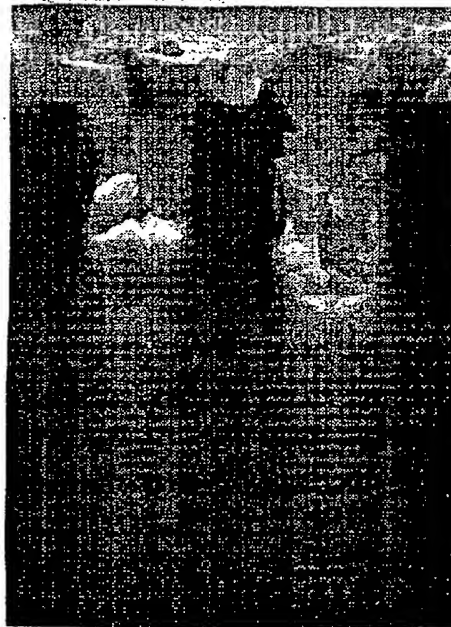
(従来方法)



12.2 $\mu\Omega\text{cm}$

(A)

(本発明方法)

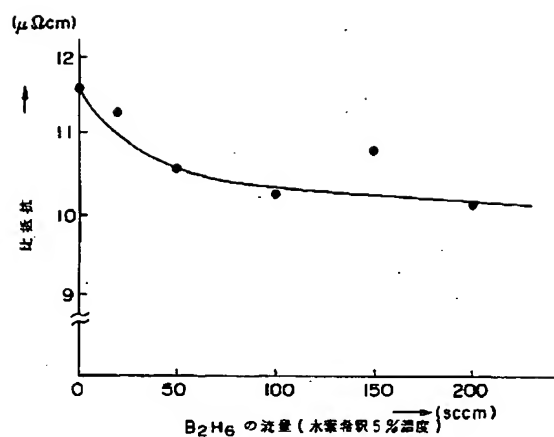


8.5 $\mu\Omega\text{cm}$

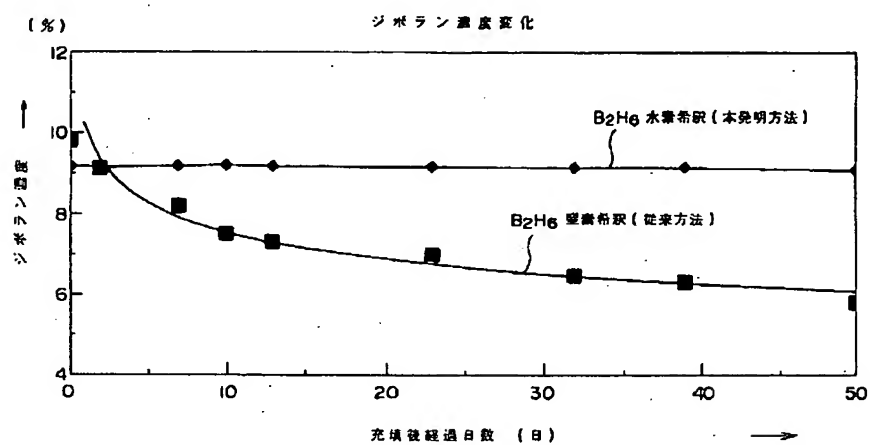
(B)

図面代用写真

【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 AA04 AA07 AA17 BA20 BA26
 BB12 CA04 CA12 JA06 LA15
 5F033 HH18 HH19 HH33 JJ01 JJ18
 JJ19 JJ33 KK04 LL04 LL08
 MM08 MM13 NN06 NN07 PP04
 PP09 PP33 QQ00 QQ98 WW04
 XX10